水銀滴下電極에서 一次反應에 對한 포라로그라프電流에 關한 硏究

金 黃 岩* · 秦 昌 熙**

(1961. 12. 11. 受理)

Studies on the Polarographic Kinetic Currents for the First Order Reactions at the Droping Mercury Electrode

by Hwang Am Kim and Chang Hee Chin

Dept. of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Sung Kyun University

Solution to the diffusion layer for the first order reaction at a droping mercury electrode(D.M.E.) is presented. Equations are derived for polarographic currents for the reactions at the D.M.E.

A factor which is aplicable to the D.M.E. is derived, when we use the equations of the polarographic currents for the reactions at a plane electrode(P.E.), and the rate constants of the backward reactions are negligibly small. Polarographic currents from a combination of diffusions and reactions are obtained at the D.M.E. with special approximation.

Rate constant for the reaction of ferrous ion with hydrogen-peroxide is determined at the D.M.E., using the data of Kolthoff and Parry. The agreement of the equation with the data of Kolthoff and Parry for the kinetic current of ferric ion in the presence of hydrogen-peroxide is good. Ratioes of diffusion layer at the D.M.E. to the diffusion layer at the P.E. are discussed and show that, when the rate constants of the backward reactions for the first order reactions are larger than 1/0.05 sec^{-1}, and drop-time about 3 sec., these ratioes are about one.

緖 論

polarograph의 水銀滴下電極(D.M.E.)에서 kinetic current 式은 偏微分方程式을 풀어서 理論的 理論式을 얻고 있다[1]. 著者는 別途의 方法으로 D.M.E.에서 kinetic current 式을 얻을 수 있었다. 이 分野에 있어 理論的取扱은 1952年 Miller 氏에 依하여 큰 進步를 가져왔다[2]. Miller 氏는 過酸化水素의 存在下에 第二鐵이온이 D.M.E에서 還元되는 경우 kinetic current 式을 얻는데 理論과 또 실험에 근거를 둔 係數를 도입하였고[3] 其後 Koutecky 氏를 비롯하여 여러 學者가 그 方法과 係數값이 순수한 理論에서 옳다고 認定하였다[4]. 著者는 여기서 모순된 事實을 發見하였기에 Miller 氏가 연구한 것을 더욱 正確히 考察 되풀이하여 좋은 結果를 얻었다. 또 D.M.E.를 使用할 때 靜止平面電極(P.E.)에서의 kinetic current 式을 利用할 수 있는 限度에 到해서 定性的 考察을 하였다.

理 論

[1] 靜止平面電極에서 一次反應에 依한 Kinetic current 式의 誘導

이 式은 이미 Delahay 氏가 1952年에 偏微分方程式을 풀어서 얻었다[1]. A 物質과 B 物質이 正逆의 反應速度 恒數 k_f, k_b를 가지고 動的平衡을 이루었고 이 중 A 物質 만이 複極劑로서 작용한다고 본다. 또 B의 密度는 항상 一定하다고 假定하여 둔다.

$$B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} A \qquad K=\frac{[A^\circ]}{[B^\circ]}=\frac{k_f}{k_b} \qquad (1)$$

$[A^\circ]$와 $[B^\circ]$는 反應 (1)의 系가 平衡狀態에 있었을 때의 密度를 表示하고 K는 이 反應에 있어 平衡恒數이다. 時間 $t=0$ 때 $x=\zeta$인 곳에서 單位面積과 $d\zeta$ 內에 있는 A 粒子의 數 $d[A]'_{t=0}$는

$$d[A]'_{t=0}=K[B^\circ]d\zeta \qquad (2)$$

上 反應은 一次反應임으로 t초 후의 數는 다음 式으로 表示된다.

$$d[A]'_t=K[B^\circ]e^{-kt}d\zeta \qquad (3)$$

(3)式을 擴散方程式에 適用하면 t초 후 $d[A]'_{t=0}$가 x

* ** 成均館大學校 文理科大學 化學科

에 주는 密度 $d[A]_1$ 은 다음 式으로 表示된다.

$$d[A]_1=\frac{K[B^\circ]}{2\sqrt{\pi D_A t}}\exp[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_A t}-k_h t]d\zeta \qquad (4)$$

(4)式 중 D_A 는 A 粒子의 擴散恒數이다. A 粒子가 $t=0$ 에 溶液內에 均一히 있었다면 t 초 때의 x 에서의 密度 $[A]_1$ 은 (4)式을 $\zeta=0$ 에서 ∞ 까지 積分함으로서 얻어진다.

$$[A]_1=\int_0^\infty \frac{K[B^\circ]}{2\sqrt{\pi D_A t}}\exp[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_A t}-k_h t]d\zeta \qquad (5)$$

한편 任意의 時間 t' 때 dt' 초間에 $x=\zeta$ 에서 單位面積과 $d\zeta$ 內에 B 粒子로부터 一次反應에 依하여 生成된 A 粒子의 수 $d^2[A']_{t'}$ 는

$$d^2[A]'_{t'}=k_f[B^\circ]dt'd\zeta \qquad (6)$$

t 초 後에는 逆反應으로 인하여 이 數는 다음 式으로 表示된다.

$$d^2[A]'_{t'}=k_f[B^\circ]e^{-k_h(t-t')}d\zeta dt' \qquad (7)$$

이 粒子가 t 초 때 x 에 주는 密度 $[A]_2$ 를 求하기 위하여 (4)式을 얻을 때와 같은 方法으로 擴散方程式에 適用시킨 다음 ζ 를 0 에서 ∞ 까지 t' 는 0 에서 t 까지 積分하면

$$[A]^2=\int_0^t\int_0^\infty \frac{k_f[B^\circ]}{2\sqrt{\pi D_A(t-t')}}\exp[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_A(t-t')} -k_h(t-t')]d\zeta dt' \qquad (8)$$

(5)式과 (8)式을 兩便끼리 合하면 t 초 때 x 에서 A 粒子의 全密度 $[A]$ 를 얻게 된다.

$$[A]=\int_0^\infty\left\{\int_0^t \frac{k_f[B^\circ]}{2\sqrt{\pi D_A(t-t')}}\exp[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_A(t-t')} -k_h(t-t')]dt'+\frac{K[B^\circ]}{2\sqrt{\pi D_A t}}\exp[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_A t} -k_h t]\right\}d\zeta \qquad (9)$$

(9)式을 x 로 微分한 다음 ζ 에 對해서 積分을 完了하고 $x=0$ 라 놓으면 密度勾配式 $(d[A]/dx)_{x=0}$ 을 얻는다.

$$\left(\frac{d[A]}{dx}\right)_{x=0}=\int_0^t -\frac{k_f[B^\circ]}{\sqrt{\pi D_A(t-t')}}\exp[-k_h(t-t')]dt' +\frac{K[B^\circ]}{\sqrt{\pi D_A t}}\exp(-k_h t) \qquad (10)$$

複極劑가 電極表面 $x=0$ 에 到達하면 곧 電極反應이 일어나도록 充分한 電壓을 加해주고 $t=0$ 서부터 電極反應이 시작하였다면 $-x$ 에는 용액이 없음으로 電極表面 근방에서 複極劑의 密度勾配는 $(d[A]/dx)_{x=0}$ 의 2倍가 된다.

(10)式은 이와같이해서 얻은 電極表面에서의 密度勾配式이다. 密度를 濃度 C_0 로 나타낸 다음 Fick 의 第一則을 適用하면 靜止平面極에서 흐르는 電流 i 는 다음과 같다.

$$i=nFqD_A^{1/2}C_0\left\{\int_0^t \frac{k_f}{\sqrt{\pi(t-t')}}\exp[-k_h(t-t')]dt' +\frac{K}{\sqrt{\pi t}}\exp(-k_h t)\right\} \qquad (11)$$

(11)式을 變更하면

$$i=nFqD_A^{1/2}KC_0\left\{(k_f/K)^{1/2}\mathrm{erf}[(k_f t/K)^{1/2}] +\frac{1}{\sqrt{\pi t}}\exp(-k_f t/K)\right\} \qquad (11')$$

(11')式에서 n 는 1몰의 A 物質이 電極反應에 所要되는 Faraday 數, F 는 Faraday, q 는 電極의 表面積이다. (11')式은 1952年에 Delahay 氏가 얻은 것과 一致하고 있다[3]. 그런데 右便括弧內의 第一項은 (2)式에서 第二項은 (6)式에서 誘導된 것임으로 各項이 갖는 意味를 더욱 明確히 한다.

〔Ⅰ〕 水銀滴下途中 任意의 時刻부터 複極劑가 電極反應을 할 경우의 擴散層

polarograph 를 가지고 物質을 定量할 때 D.M.E. 는 水銀滴이 生長하는 처음부터 電極反應이 시작되고 있다. 水銀滴이 生長하는 途中 任意의 時刻(t')에 化學反應에 依하여 生成된 複極劑가 電極反應을 할 때는 P.E. 나 D.M.E. 에서 物質을 定量할 경우와는 좀 다르다. 이 문제를 해결하기 위하여 著者는 Stochelberg 의 積分方程式[4]을 使用하였다. 다음 (12)式은 이미

$$\int_{t=0}^{t=t}\frac{t^{2/3}}{\delta_1}dt=\frac{2t^{2/3}}{\pi D_A}\delta_1 \qquad (12)$$

Ilkovic 式을 理論的으로 얻을 때 使用하였다[1]. δ_1 은 D.M.E. 에서의 擴散層의 두께 이다. 電極反應이 t' 에서 充分한 分解電壓을 가지고 시작 하였다면 $t=t'$ 때 $\delta_1=0$이다. 이 境界條件 하에서 (12)式을 풀면

$$\delta_1=\left[\frac{3}{7}\pi D_A(t-\frac{t'^{7/3}}{t^{4/3}})\right]^{1/2} \qquad (13)$$

(13)式에서 t' 가 零에 가까워지면 Ilkovic 式에서의 擴散層인 $\delta_1\simeq(3\pi D_A t/7)^{1/2}$ 가 되어 事實과 잘 一致한다. 한편 $t\simeq t'$ 일 때 이것은 靜止平面電極의 경우를 의미하는데 이 때 $\delta_1=[\pi D(t-t')]^{1/2}$ 가 되어 이 때도 事實과 잘 一致한다. 이것은 (13)式이 실제의 경우와 잘 一致한다는 것을 믿게 한다.

〔Ⅱ〕 水銀滴下電極에서의 kinetic current 式

(10)式에서 $\exp[-k_h(t-t')]$는 용액내의 모든곳에서 濃度를 時間과 더불어 均一한 속도로 감소시키는 역할을 하므로 擴散層에는 無關係하다. δ_1 은 다만 時間, 擴散恒數, 電極表面積의 變化速度의 함수로 되어 있다. 따라서 (10)式 중 擴散層에 해당한 $\sqrt{\pi D_A(t-t')}$ 를 (13)式의 δ_1 으로 바꾸어 D.M.E. 에서의 電流

式을 얻게 되고 여기에 아무 모순이 없다. 이와같이 한 다음 D.M.E.의 表面積의 값 $q=0.85m(mt)^{2/3}$를 넣어주면 (11)式은 다음과 같이 變更된다.

$$i=0.85(mt)^{2/3}D_A^{1/2}\left\{\int_0^t \frac{k_fC_o}{[\frac{3}{7}\pi(t-\frac{t'^{7/3}}{t^{1/3}})]^{1/2}}\exp[-k_b(t-t')]dt'+\frac{KC_0}{(\frac{3}{7}\pi t)^{1/2}}\exp(-k_bt)\right\} \quad (14)$$

(14)式에서 m는 水銀의 流量速 g/sec. 이다. 水銀의 滴下時間이 τ sec 이면 이 때 平均電流(iav)는

$$iav=0.85nFm^{2/3}D_A^{1/2}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\left\{t^{-\frac{2}{3}}\int_0^t \frac{k_fC_o}{(\frac{3}{7}\pi(t-\frac{t'^{7/3}}{t^{1/3}}))^{1/2}}\exp[-k_b(t-t')]dt'+\frac{KC_o}{(\frac{3}{7}\pi t)^{1/2}}\exp(-k_bt)\right\}dt \quad (15)$$

(15)式은 反應이 (1)式에 나타난것과 또 그 조건하에서 D.M.E.에서의 polarographic kinetic current 式이다. 逆反應速度恒數 k_b가 無視될 정도이면 (15)式은 다음과 같이 된다.

$$iav=0.85nFm^{2/3}D_A^{1/2}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau t^{2/3}\left\{\int_0^t \frac{k_fC_o}{(\frac{3}{7}\pi(t-\frac{t'^{7/3}}{t^{1/3}}))^{1/2}}dt'+\frac{KC_o}{(\frac{3}{7}\pi t)^{1/2}}\right\}dt \quad (16)$$

(16)式을 더욱 간단히 表示하기 위하여 f라는 補正値를 다음과 같이 定義한다. 이 式은 점차 變更되어 마지막으로

$$f=\frac{(\frac{7}{3})^{1/2}\int_0^\tau \frac{dt'}{t'^{7/3}(t-\frac{t'^{7/3}}{t^{1/3}})^{1/2}}dt}{\int_0^\tau t^{2/3}\int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}}dt}$$

$$=\lim_{t\to\infty}\frac{(\frac{7}{3})^{1/2}\int_0^\tau t^{1/6}\sum_{i=0}^{i}\frac{1}{i![1-(i/t)^{7/3}]^{1/2}}dt}{2\int_0^\tau t^{1/6}dt}$$

$$=(\frac{7}{12})^{1/2}\int_0^1\frac{dx}{(1-x^{7/3})^{1/2}}=(\frac{7}{12})^{1/2}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{3}{7i+3}(-1)^i\binom{-\frac{1}{2}}{i}$$

$$\fallingdotseq 1.152$$

滴下時間 τ에 無關한 一定한 값을 갖는다. f의 定義로 보아서 (16)式 右便의 括弧內의 第一項에서 電母를 $\sqrt{\pi(t-t')}$로 바꾸어주고 이 項에 $f=1.152$의 값을 곱하여주면 훨신 간단히 되고 결국 P.E.에서 kinetic term에 f의 값을 곱하여 줌으로써 D.M.E에서의 電流式을 얻게 된다. (16)式中 括弧內의 第一項이 kinetic term이고 第二項은 diffusion term이라 한다. 그리하여 (16)式은 다음과 같은 式으로 變更된다.

$$iav=0.85nFm^{2/3}D_A^{1/2}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau t^{1/3}\left\{\int_0^t \frac{1.15k_fC_o}{\sqrt{\pi(t-t')}}dt'+\frac{KC_o}{(\frac{3}{7}\pi t)^{1/2}}\right\}dt=0.85\times\frac{6}{7}nFm^{2/3}D_A^{1/2}\tau^{1/6}C_o(2.3k_f+\sqrt{7/3K}) \quad (16')$$

그리하여 (16')式은 (15)式에서 k_b가 아주 작은 값을 取할 경우 대신 쓰일 수 있다.

應　用

〔1〕 過酸化水素의 存在下에 第二鐵이온의 還元

이 경우에 對해서는 1952年 Delahay[5]와 同年 Miller[6]가 取扱하였고 1955年에 Henke와 Hans氏[6]가 더 자세히 取扱한 사실이 있다.

(i) 電流式

Polarography에 있어 過酸化水素의 存在下에서 第二鐵이온의 還元은 反應(1)과 그 때의 條件과 비슷하다. 그 이유는 實際反應은 二次反應이나 過酸化水素의 濃度를 第二鐵이온의 濃度보다 훨씬 크게 하여 電極反應이 進行하는 동안 過酸化水素의 濃度를 거의 一定히 할수가 있다. 이 때 反應은 一次反應으로 行動한다. 또 (1)에서 反應系는 B인데 B의 濃度는 가정에 依하면 一定하다고 된다. 그러나 電極反應이 시작하면 점차 滴下水銀電極의 表面 근방에서 第二鐵이온은 還元상태인 第一鐵이온으로 存在하고 t'가 t에 가까워질수록 (13)式에서 보는 바와같이 擴散層 δ_1은 얇아지므로 실제 행동은 근사적으로 (1)의 경우와 같이 取扱할 수 있다. D.M.E.를 P.E.로 取扱하였을 때 이 還元反應의 電流는[5]

$$i=0.85nFC_om^{2/3}t^{1/6}\sqrt{D_A/\pi}[e^{-kt}+\sqrt{\pi kt}\ \mathrm{erf}(\sqrt{kt})] \quad (17)$$

C_o는 第二鐵이온의 初期濃度 또 過酸化水素의 濃度를 $[H_2O_2]$mole/l이라 할 때 $k=k_f\times[H_2O_2]$ sec^{-1}이다. (17)式 속에는 diffusion term과 kinetic term이 區別할수 없게 表示되어 있으며 過酸化水素가 없을 때의 電流 即 diffusion current는 $0.85nFC_om^{2/3}t^{1/6}\sqrt{D_A/\pi}$이다. 따라서 (17)式의 括弧內에 ±1을 加해주므로 이 두 term으로 完全히 分離할 수 있다. 그리하여 결국 (17)式은 다음과 같이 表示된다.

$$i=0.85nFC_om^{2/3}t^{1/6}\sqrt{D_A/\pi}[1+e^{-kt}+\sqrt{\pi kt}\ \mathrm{erf}(\sqrt{kt})-1] \quad (18)$$

(18)式의 右便 第一項은 diffusion term에, 나머지 項은 kinetic term에 해당된다. 따라서 (16)式에서와 같이 第一項에 $\sqrt{7/3}$, 第二項에 1.15를 곱하면 D.M.E에서의 電流式을 얻게 된다.

$$i=0.85nFC_om^{2/3}t^{1/6}\sqrt{D_A/\pi}[\sqrt{7/3}+1.15(e^{-kt}$$

$+\sqrt{\pi kt}\ \mathrm{erf}(\sqrt{kt})-1]$ (19)

(19)式을 利用하여 滴下時間 τ에 對해서 平均電流式을 求하여 간단이 한 다음[6] C_0를 milli mole/l, m을 mg/sec.로 하고 그外의 數値를 넣으면 水銀滴下電極에서 過酸化水素의 存在下에 第二鐵이온의 Polarographic 電流는 다음式으로 表示된다.

$$i_{av}=C_0m^{2/3}D_A^{1/2}\left\{566.4k^{1/2}\tau^{2/3}+158.4\left[\frac{1-[1+2.4(k\tau)^{7/12}\exp[-2.4(k\tau)^{7/12}]}{k^{1/12}\tau}\right]+145\tau^{1/6}\right\} \quad (20)$$

한편 Miller 氏에 依하면 이 경우 Polarograph 電流가 다음과 같이 된다고 하였다.

$$i_{av}=C_0m^{2/3}D_A\left\{519k^{1/2}\tau^{2/3}+210\left[\frac{1-[+2.4(k\tau)^{7/12}]\exp[-2.4(k\tau)^{7/12}]}{k^{1/12}\tau}\right]\right\} \quad (21)$$

그는 (17)式에서 (21)式을 얻을 때 막연히 (21)式 括弧內의 第二項을 diffusion term 이라 하여 $\sqrt{7/3}$을 곱하여 210이라는 계수를 얻었고 第一項은 kinetic term 이라하여 實驗値에 의존하여 519라는 값을 定하였다.[5]

〔ii〕 反應速度恒數(k_f)의 決定 及 實驗値와의 比較

이 문제를 取扱하기 위하여 여기서도 Miller 氏[2]와 같이 Kolthoff와 Parry 氏의 Data를 利用했다[7]. 이 Data에 依하면 m=1.68mg/sec., τ=4.02sec. 第二鐵이온의 擴散恒數인 $D_A=29.8\times10^{-6}$ cm²/sec. k_f=150 l/mole·sec[2] 이었다. 過酸化水素의 濃度가 2×10^{-2} mole/l 以上일 때 (21)式의 括弧內의 第二項은 全體에 比해서 0.4%以下가 되어 무시할 수 있다. 이런 경우 k_f의 값을 表示하는 式은 다음과 같이 간단히 된다.

$$k_f=[\{i_{av}C_0m^{2/3}D_A^{1/2}-148.8\tau^{1/6}\}/566.4][H_2O_2]^{1/3}\tau^{2/3}]^2 \quad (22)$$

실제에 있어 (22)式은 k_f의 값이 100 l/mole·sec 이상이고 過酸化水素의 濃度가 2×10^{-2} mole/l 이상일 때 應用할 수 있다. k_f의 값을 순수한 Polarography의 실험치에서 計算하기 위하여 D_A는 Kolthoff 氏의 실험 Data 中[7] 第二鐵이온의 擴散電流를 Ilkovic 式에 逆利用하여 計算하였고 이 때 D_A의 平均값은 2.8×10^{-5} cm²/sec 이었다. 이 實驗 Data 중[7] 過酸化水素의 濃度가 0.014mole/l 이상일 때에 있어이 擴散恒數의 값 D_A와 이 Data 中 acrylonitrile이 없고 0.005% gelatin만의 存在下에 第二鐵이온의 여러가지 濃度와 이에 해당된 電流값을 (22)式에 넣어준 결과 k_f의 平均値는 98 l/mole·sec.로 計算되었다. 이 값은 Barb 氏의 값[2] k_f=150 l/mole·sec.와 크게 差異를 가져왔다. 靜止平面電極에서 出發하여 얻은 (22)式에 해당한 式은 (18)式에서 (19)式을 얻을때 f=1이라고 한 것인데 이 때 誤差에 있어 k_f값에 최대값을 준다.

이렇게 해서 計算한 결과 k_f의 平均値는 122.5 l/mole·sec.로 計算되었다. 따라서 엄격히 말하면 Kolthoff 氏의 Data에 依한 k_f의 값은 98 내지

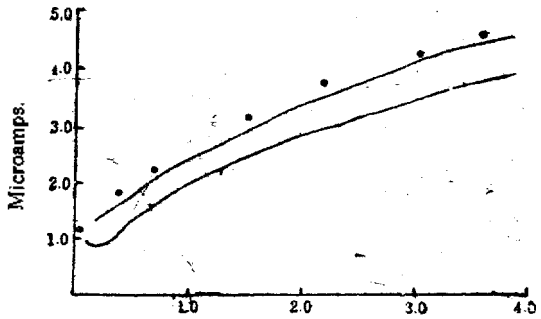

Fig. 1—Total current of 2.0×10^{-4} M ferric ion in the presence of 0.25 M H_2SO_4, 0.005% gelatin, and varying concentrations of hydrogen peroxide at 30°. Upper curve calculated from eq.(20). Lower curve calculated from eq.(21). Points are experimental data of Kolthoff and Parry

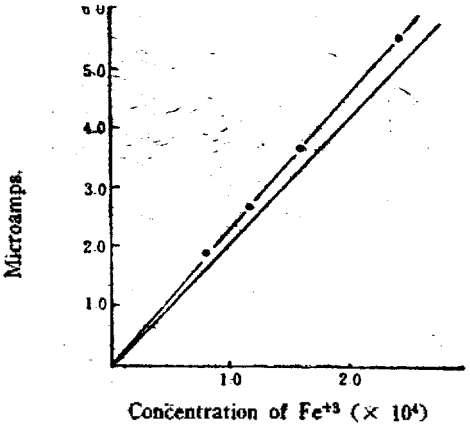

Fig. 2—Total current of varying concentrations of ferric ion in the presence of 0.25 M H_2SO_4, 0.005% gelatin at 30°. Upper line calculated from eq.(20). Lower line calculated from eq. (21). Points are experimental data.

122.5 *l*/mole · sec. 이며 150이란 값은 아님을 알 수 있다. 한편 이 反應이 (1)의 反應과 그때의 조건과 비슷함으로 98이라는 값에 가까울 것이다. Fig. 1은 第二鐵이온의 濃度가 2×10^{-4}mole/*l* 일 때 過酸化水素의 濃度에 따라 나타난 total current를 그린 것이고 Fig. 2는 過酸化水素의 濃度를 0.04 mole/*l* 로 一定히 하였을 때 第一鐵이온의 濃度에 따라 나타난 total current를 그린 것이다. 이 그림에서 곡선을 그릴 때 (20)式과 (21)式을 利用하였는데 이 때 k_f의 값은 98 *l*/mole · sec. 를 넣어서 計算하였다. Fig. 1 및 2에서 上線은 (20)式에서 下線은 (21)式을 그린것이고 (20)式은 실험치를 表示하고 있는 點과 잘 一致하고 있다.

[II] 逆反應速度恒數 k_b가 큰 값을 가질 때 靜止平面電極에서의 電流에 대한 水銀滴下電極에서의 補正値의 定性的 考察

여기서는 앞의 理論 [II]의 경우를 좀 자세히 취급하는 것이다. 靜止平面電極에서 擴散層 τ는 $\sqrt{\pi D_A(t-t')}$로 表示되는데 (13)式을 이 式으로 나누면

$$\frac{\delta}{\delta_1}=\left(\frac{t-t'}{t-\frac{t^{7/3}}{t^{4/3}}}\right)^{1/2} \qquad (23)$$

이 두 경우에 있어 擴散層의 比를 表示한다. Fig.3에 이 比를 時間 t 及 t'에 對해서 表示하였다. 이 그림에서 가령 滴下生長 중 t'=0.3sec 서부터 電極反應이 일어났을 때 δ/δ_1은 曲線 II와 같이 되며 이 값은

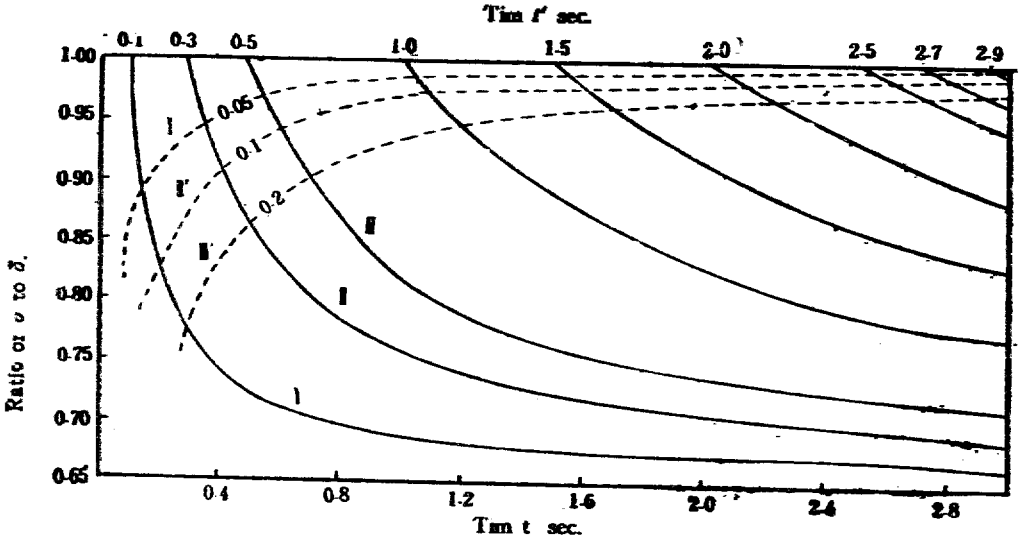

Fig. 3—Graphical comparisons of diffusion layor of P.E. to M.D.E.
Curves are calculated from eq.(23). Broken curves express the points which have same values of $t-t'$ on the curves.

1에서부터 점차 감소되어 滴下 순간에서 0.69의 값을 갖는다. 여기에서 이 比가 변화 감소되는 정도는 t'가 滴下時間에 가까워질수록 1의 값에 가까워짐을 알 수 있다. 따라서 이런 경우에 水銀滴極이 주는 효과는 平面電極의것과 비슷하다. 더욱 重要한 사실은 點線 I' II' 등에 있다. 가령 任意의 時間 t'에서부터 0.005sec 동안 電極反應을 하였다면 이 때 最後의 時間에 해당한 δ/δ_1의 값은 點線 I'를 그린다. II' III'는 時間의 간격이 0.2와 0.4sec 일 때이다. 그리하여 表極劑가 생성된 순간부터 電極反應이 0.05sec 동안 進行하였다면 δ/δ_1의 값은 全體에 對해서 약 1%의 오차로 1의 값을 取할 수 있다. 이 사실은 化學反應에서 生成된 表極劑의 平均수명이 $1/k_b$이라는 것과 직접 관계가 있다. 따라서 水銀의 滴下時間이 약 3 sec 일 때 $k_b>\frac{1}{0.05}\text{sec}^{-1}$이면 靜止平面電極에서의 電流式을 水銀滴下電極에 그대로 利用하여도 이것에 依한 誤差는 度外視 할 수 있다. 이와같은 事實은 옷시로그라프를 利用할 때도 적용되며 水銀 一滴에 加해주는 電壓의 時間 간격이 아주 짧을때도 마찬가지이다.

引用文獻

(1) R. Brdička and J. Koutecky; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 907 (1954)
(2) Stanley Lloyd Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4130 (1952)
(3) Paul Delahay; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3506, (1952)
(4) 石橋, 藤永; 포라로그라피, p.378, (1956)
(5) Paul Delahay and George L. Stiehl; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3500 (1952)
(6) Karl Heiz Henke and Willi Hans; *Z. Elektrochem.*, **59**, 679-80, (1955)
(7) L.M. Kolthoff and E.P. Parry; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 378 (1951)